



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Computación cuántica con moléculas magnéticas

Quantum computing with magnetic molecules

Autor:

Javier Marín Ordovás

Directores:

Fernando Luis Vitalla

Jesús Ignacio Martínez Martínez

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos y metodología	7
3. Técnicas Experimentales: EPR	8
3.1. Fundamentos de la Resonancia electrónica paramagnética (EPR)	8
3.2. EPR Continuo:	10
3.3. EPR Pulsado:	11
4. Antecedentes	13
4.1. Qubits moleculares	13
4.2. Construcción de puertas lógicas	14
4.3. Mecanismos de control y comunicación entre qubits	16
5. Análisis de espectros EPR	17
5.1. Análisis de espectros de EPR continuo	17
5.2. Análisis de espectros de EPR pulsado	19
6. Conclusiones	21

1. Introducción

A medida que avanza la tecnología se reduce el tamaño de los componentes de los dispositivos electrónicos, aumentando así la capacidad de adquirir y procesar información. No obstante, esta miniaturización tiene un límite físico: Cuando se llega a la escala de los nanómetros, los electrones que forman parte de los dispositivos electrónicos actuales dejan de comportarse como se espera debido a la aparición de fenómenos cuánticos como el efecto túnel. La computación cuántica trata de convertir esta amenaza en una oportunidad mediante un cambio en el paradigma de computación.

La computación clásica se basa en la manipulación de bits, la unidad mínima de información, que puede tomar únicamente dos valores '0' o '1'. El elemento básico de la computación clásica se denomina *qubit* y lleva este concepto mas allá introduciendo el concepto de superposición de estados, común en física cuántica, de manera que dichos qubits no sólo pueden tomar los valores $|0\rangle$ y $|1\rangle$ sino también cualquier superposición de la forma:

$$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle \quad \forall a, b \in \mathbb{C} \quad t.q \quad |a|^2 + |b|^2 = 1$$

El concepto de computación cuántica surge a principios de la década de los 80 de la mano de Paul Benioff quien expuso su teoría para aprovechar las leyes cuánticas en el campo de la computación [1] y de Richard Feynman con la idea de aplicar dicha teoría para simplificar la simulación de sistemas físicos. [2] Años mas tarde, otros grandes físicos como Peter Shor, Lov Grover, David Deutsch y Charles Benett demostraron que la aplicación de estados en superposición puede utilizarse para reducir el tiempo de computación de algoritmos considerados "difíciles" para la computación clásica. En particular resulta de gran interés la aplicación de la computación cuántica al algoritmo de factorización de números primos [3], ya que podría poner en jaque las bases de la criptografía RSA, el protocolo mas empleado en seguridad informática presente en gran cantidad de fuentes de información (bancos, empresas, gobiernos).

Otras aplicaciones potenciales de la computación cuántica engloban la simulación de sistemas físicos complejos, la gestión de grandes volúmenes de información y la simulación de fármacos y materiales. Debido a todas estas aplicaciones, el campo de la computación cuántica ha recibido en los últimos años un gran interés por parte de la comunidad científica y una gran financiación por parte de gobiernos y empresas. Hoy en día existen ordenadores cuánticos de hasta 53 qubits, tamaño con el que se pueden simular sistemas cuánticos de manera satisfactoria, no obstante se espera que este tamaño aumente considerablemente en los proximos años.

No obstante, a pesar de las numerosas aplicaciones presentes y futuras de la computación cuántica y el gran interés en ella, la construcción de un ordenador cuántico constituye retos tanto físicos como tecnológicos muy importantes. Se establece en primer lugar los requisitos que debe cumplir un ordenador cuántico: [4] [5]

- **Aislamiento:** Las operaciones internas de un ordenador cuántico deben estar aisladas del resto del universo para evitar el fenómeno conocido como **decoherencia**. Ningún sistema físico está completamente aislado sino que interacciona con perturbaciones externas como vibraciones, campos electromagnéticos o otros qubits. Estas perturbaciones afectan a las funciones de onda de las cuales depende una computación cuántica degradando el estado cuántico. El tiempo que tarda el entorno en degradar dicho estado se denomina tiempo de decoherencia T_2 . El tiempo que dura una operación sobre un qubit deberá ser por lo tanto mucho más corto que T_2 . Ningún sistema está completamente libre de decoherencia, sin embargo operaciones realizadas con pequeñas cantidades de decoherencia pueden ser recuperadas mediante técnicas de corrección de errores denominadas QEC (*quantum error correction*).
- **Escalabilidad:** El ordenador debe operar en un espacio de Hilbert (espacio de autoestados cuánticos) cuyas dimensiones puedan crecer exponencialmente sin que ello suponga un incremento exponencial en recursos como tamaño, energía o tiempo. Para ordenadores cuánticos basados en qubits generalmente el tamaño y la energía crecen de manera lineal con el número de qubits N .
- **Lógica Universal:** Las operaciones de un ordenador cuántico deben poder realizarse con un conjunto finito de puertas lógicas. En el s.XIX, el matemático irlandés George Boole demostró que cualquier operación lógica o aritmética puede realizarse combinando tres simples puertas lógicas, dos lineales (NOT y COPY) y una no lineal (AND). [6] Análogamente, un ordenador basado en qubits será capaz de realizar cualquier operación si es posible realizar una puerta lógica cuántica NOT con un qubit (por ejemplo una rotación de espín) y una operación que involucre a 2 qubits, como por ejemplo una puerta C-NOT donde se rota o no un espín en función del estado del otro.
- **Capacidad de rectificación:** Para poder aplicar las técnicas QEC debe ser posible extraer entropía del sistema para mantener el estado cuántico original. Todo protocolo QEC necesita poder llevar al sistema a un estado de baja entropía y además necesita poder medir el estado cuántico con precisión. En la mayoría de los casos estas 2 habilidades son complementarias.

La gran dificultad en la construcción de hardware para realizar computaciones cuánticas reside en que algunos de estos requisitos están en conflicto entre sí, por ejemplo para poder realizar mediciones o correcciones del estado cuántico es necesario poder intervenir sobre el sistema, pero debe realizarse de la manera más rápida y lo menos intrusiva posible para evitar introducir más decoherencia al sistema.

El reto al cual se enfrenta la ingeniería cuántica a la hora de construir un ordenador es mantener de manera simultánea la habilidad de medir y controlar sistemas cuánticos a la vez que se preserva su aislamiento del entorno.

A continuación se presentan las principales tecnologías candidatas para la implementación de qubits, comentando brevemente los resultados obtenidos para cada una:

- **Fotones:** Se define el estado del qubit como el estado de polarización de un fotón. Una puerta lógica cuántica sencilla en este caso podría construirse mediante una lámina de onda capaz de invertir la polarización del fotón. Sin embargo, el mayor reto para este tipo de arquitectura es controlar la pérdida de fotones del sistema que juega un papel similar a la decoherencia en qubits basados en materia. Los progresos realizados en computación cuántica con fotones, no son únicamente importantes para la implementación de qubits usando fotones sino que benefician a otras propuestas basadas en qubits materiales que usan fotones como medio de comunicación entre qubits.
- **Trampas de Iones:** Consisten en iones confinados en una región del espacio muy precisa mediante el uso de campos eléctricos generados por electrodos. Existen varias maneras en las que 2 o más qubits (iones atrapados) pueden entrelazarse para formar una puerta lógica cuántica, la más sencilla de ellas fue propuesta por Cirac y Zoller en 1995 y demostrada en el laboratorio un año después y consiste en acoplar los espines de los dos átomos a través del movimiento cuantizado de ambos en la trampa, empleando para ello una excitación láser. Es una de las tecnologías cuánticas más desarrolladas ya que presenta tiempos de coherencia del orden del segundo y además puede medirse la salida del sistema con total eficiencia gracias al uso de detectores de fluorescencia óptica dependientes del estado cuántico del sistema. [7] El reto de esta tecnología en el futuro será mantener esta gran eficiencia sobre el control del sistema al escalar a arquitecturas mas complejas.
- **Superconductores:** La física detrás de un qubit formado por un circuito superconductor se puede explicar mediante una analogía con el oscilador cuántico armónico. Un ejemplo de circuito que cumple este modelo es el de un resonador LC: el flujo magnético a través del circuito, Φ y la carga en el condensador, Q conmutan según $[\Phi, Q] = i\hbar$, de manera análoga a la posición y el momento de una partícula cuántica sometida a un potencial cuadrático. De esta manera, se puede definir la “energía potencial” del circuito como $\Phi^2/2L$ y la “energía cinética” como $Q^2/2C$. Sin embargo, un oscilador cuántico armónico no puede ser usado como qubit ya que es imposible trabajar únicamente con 2 de sus múltiples estados. Este problema es resuelto gracias al componente principal de un circuito superconductor, la unión Josephson la cual consiste en una pequeña lámina aislante separando dos secciones del superconductor. La cuantización de la carga a través de la unión debida al efecto túnel introduce un término cosenooidal a la energía potencial de manera que el circuito es descrito mediante un oscilador anarmónico que sí permite definir 2 estados diferenciados. Existen 3 tipos básicos de qubits superconductores:
 - ◆ **Qubit de Carga:** Consisten en pequeños electrodos donde los estados del qubit se definen en función de la presencia o ausencia de pares de Cooper.
 - ◆ **Qubit de Flujo:** Los estados del qubit corresponden a diferentes cuantos de flujo magnético atrapados en un anillo superconductor.
 - ◆ **Qubit de Fase:** Los estados corresponden a diferentes amplitudes de oscilación de carga a través de una unión Josephson.

- **“Quantum Dots”**: Consisten en “átomos artificiales” que se forman cuando en una nanoestructura de un material semiconductor se enlaza uno o más electrones (o huecos), o alguna impureza con un potencial localizado con niveles discretos de energía, lo cual es análogo en cierta manera a la acción del potencial nuclear sobre un electrón. El confinamiento del “quantum dot” puede realizarse mediante litografía metálica para controlar el voltaje en el lugar deseado pero existen también algunos generados de manera natural en el crecimiento aleatorio del semiconductor.

En este modelo los dos posibles estados del espín del electrón constituyen un qubit y se pueden implementar puertas lógicas cuánticas entre varios qubits cambiando el potencial de confinamiento para acercar o alejar un electrón de otro, activando y desactivando la interacción entre espines.

Uno de los problemas que presenta esta configuración es el corto tiempo de coherencia que presentan los qubits de semiconductores de los grupos III y V, debido principalmente a la presencia de espines nucleares en el sustrato que degradan el estado del sistema mediante la interacción dipolo-dipolo. Una solución a este problema pasa por emplear semiconductores del grupo IV, cuyos núcleos no poseen espín nuclear, como por ejemplo el uso de impurezas de P en Si o de centros NV^- en diamante. Estos qubits presentan tiempos de coherencia elevados, sin embargo resultan difíciles de acoplar entre sí.

- **Qubits moleculares**: Consisten en centros de uno o varios núcleos atómicos, rodeados por ligandos (moléculas no magnéticas) que permiten localizar los centros y separarlos de otros núcleos activos. La realización física de qubits mediante el uso de moléculas [8], será el objeto de estudio de este trabajo. El comportamiento magnético de estas moléculas se puede describir como un spin S sometido al campo eléctrico cristalino que generan los ligandos. Debido a la acción de dicho campo (interacción espín-órbita), dichas moléculas presentan anisotropía magnética, es decir, su energía depende de la orientación del espín. Esta anisotropía permite un desdoblamiento de los niveles energéticos de la molécula que permite la definición de los estados del qubit. Una puerta lógica cuántica sencilla utilizando esta tecnología puede realizarse de manera similar a los experimentos de resonancia magnética, empleando un campo de microondas para rotar el espín. La implementación de una puerta lógica cuántica con 2 qubits requiere por el contrario la presencia de dos espines con estados definidos y diferenciables y un acoplamiento entre ambos. Esto puede lograrse mediante el uso de moléculas con 2 iones metálicos con sitios de coordinación bien diferenciados que son provistas por la ingeniería molecular.

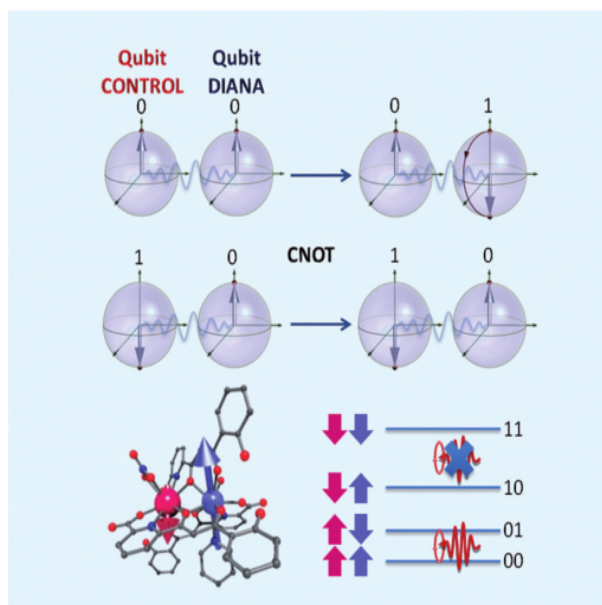


Figura 1: Esquema de una operación de una puerta CNOT sobre dos qubits formados por espines de iones de Ce^{3+} (rojo) y de Er^{3+} (azul). Esquema obtenido de [8].

Algunas de las principales propiedades que hacen que las moléculas magnéticas se postulen como firmes candidatas como base de la computación cuántica son las siguientes:

- ◆ **Manipulación sencilla:** La manipulación de qubits basados en espines puede realizarse de manera sencilla mediante fenómenos de resonancia utilizando campos magnéticos
- ◆ **Escalabilidad y amplias posibilidades de diseño:** La molécula constituye la solución más natural para escalar el tamaño de un ordenador cuántico, además la ingeniería molecular responsable de la creación de dichas moléculas permite colocar los iones magnéticos en distintas posiciones con diferentes coordinaciones, modificando así su frecuencia de resonancia. El diseño de los ligandos puede también mitigar o eliminar el ruido magnético al que se ven sometido los qubits.
- ◆ **Tiempos de Coherencia aceptables:** Los espines son relativamente inmunes a fluctuaciones en el campo eléctrico, las cuales son la principal fuente de decoherencia de otras tecnologías como los circuitos superconductores o las trampas de iones. Los mayores tiempos de coherencia conseguidos mediante el uso de qubits moleculares son del orden de ms [9], tiempo suficiente para que las manipulaciones de espines puedan hacerse correctamente y por tanto poder realizar una operación. Las principales fuentes de decoherencia son debidas a interacciones con espines nucleares, principalmente de hidrógeno y nitrógeno, a otros espines electrónicos o a vibraciones mecánicas.

Debido a las propiedades anteriormente mencionadas, se prevee una gran evolución de las tecnologías basadas en qubits moleculares en los próximos años.

Los estudios mas recientes con iones magnéticos con un espín elevado, como es el caso del Gd_{III} ($S = 7/2$), muestran la posibilidad de poder integrar en una misma molécula varios qubits, lo que amplía enormemente el número de estados del espacio de Hilbert disponibles y por tanto permite la realización de operaciones empleando una misma molécula. La escalabilidad y universalidad de estos sistemas hace que sean considerados candidatos prometedores a constituir la base de un ordenador cuántico, sin embargo, para que esta propuesta sea realizable se debe tener en cuenta también que dichos sistemas puedan ser manipulables.

Para ello, uno se debe plantear previamente las siguientes dos preguntas: ¿Un sistema de dos o más qubits acoplados presenta mayor decoherencia que el sistema sin acoplar? ¿Dicha decoherencia depende únicamente de los componentes que conforman dichos qubits o es resultado también del acoplo entre ellos?

En la realización de este trabajo se buscará dar respuesta a ambas preguntas combinando estudios anteriores con un análisis de diversas medidas experimentales basadas en la espectroscopía mediante resonancia electrónica paramagnética.

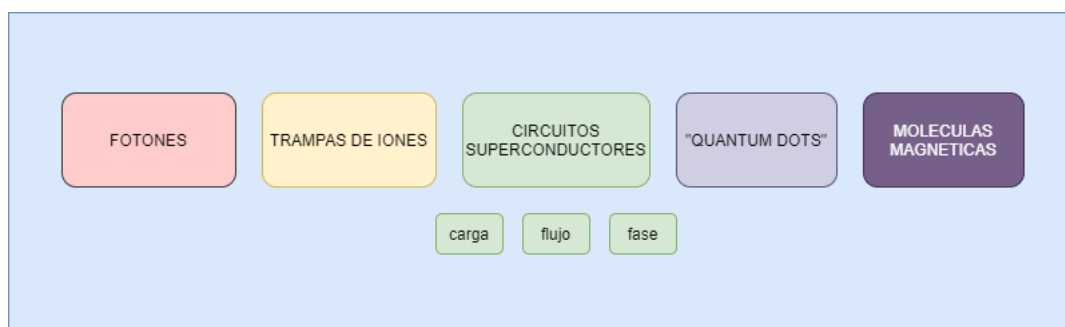


Figura 2: Principales tecnologías usadas para la implementación de qubits

2. Objetivos y metodología

El objetivo de este trabajo es en primer lugar, realizar una revisión bibliográfica de los diferentes progresos que se han llevado a cabo en las dos últimas décadas en el estudio de tecnologías basadas en qubits moleculares. Se ha recopilado información acerca de las diferentes propuestas que existen para la realización física de qubits basados en espines moleculares, la construcción de puertas lógicas cuánticas a partir de éstos y los diferentes mecanismos de control y comunicación entre qubits moleculares existentes.

Para ello, se realizaron varias búsquedas en la base de datos *Scifinder*, utilizando palabras clave tales como computación cuántica, moléculas magnéticas, qubits moleculares, puertas lógicas cuánticas y resonancia paramagnética electrónica (EPR).

La segunda parte del trabajo, de carácter más experimental, se centra en la interpretación de espectros EPR en continuo y pulsado de dos monómeros de Gd ($[LaGd]$ y $[LuGd]$) (figura 3) y de un dímero con dos átomos de Gd $[Gd_2]$, empleando la misma estructura molecular. Dicha estructura ha sido sintetizada por el equipo del Dr. Guillem Aromí de la Universitat de Barcelona.

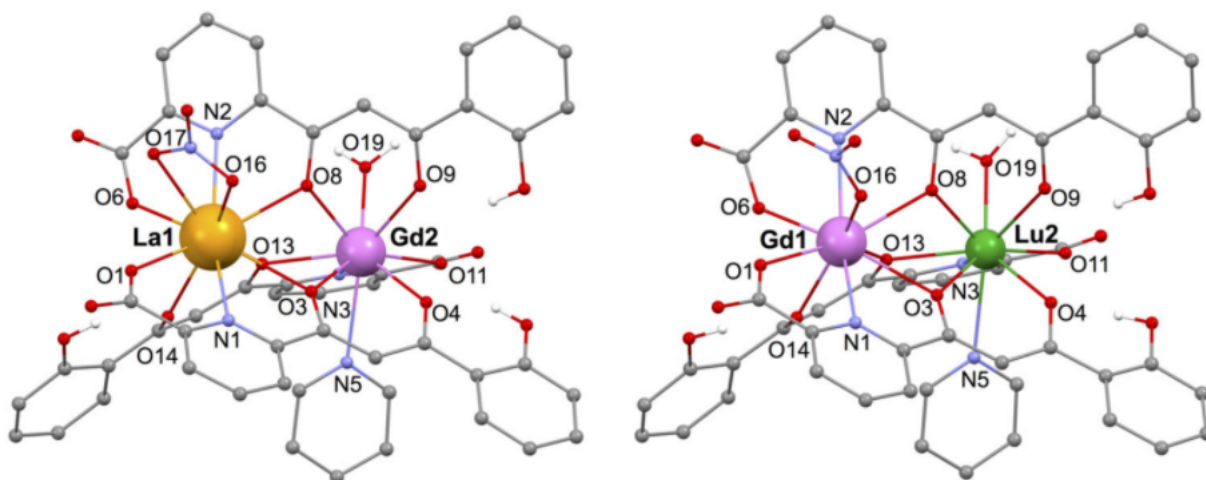


Figura 3: Estructura molecular para los qubits moleculares $[LaGd]$ y $[LuGd]$ [11]

La síntesis de este tipo de moléculas que permiten localizar iones lantánidos en diferentes lugares de coordinación de la molécula de manera muy precisa, además de constituir un gran logro en sí misma, al ser una tecnología pionera en el mundo, nos brinda la oportunidad de poder estudiar un sistema formado por dos iones magnéticos de *Gd* de manera aislada y conjunta.

El objetivo del análisis es comparar los datos obtenidos de los diferentes espectros para determinar diferentes parámetros de las moléculas magnéticas como los tiempos de decoherencia (T_2) o la existencia o ausencia de acoplo entre espines para determinar si el dímero $[Gd_2]$ puede considerarse como un sistema de dos espines aislados en contacto con un “ruido localizado”, o bien como espines entrelazados y en contacto con toda la molécula.

3. Técnicas Experimentales: EPR

3.1. Fundamentos de la Resonancia electrónica paramagnética (EPR)

La resonancia electrónica paramagnética (EPR), comunmente también denominada resonancia de espín electrónico (ESR), es una técnica espectroscópica que permite reconocer elementos con electrones desapareados. Se considera que tiene su origen en 1945 a partir del experimento realizado por Zavoisky [12] quien observó una línea de absorción en una muestra de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ correspondiente a una resonancia a un campo magnético de 4,76 mT para una frecuencia de 133 MHz. Dicho experimento fue interpretado por Frenkel como una absorción de resonancia magnética. Las principales contribuciones en la interpretación de los espectros de RPE han sido realizadas por algunos teóricos entre los que podemos destacar a Abragam, Bleaney, Pryce y Van Vleck.

Las principales aplicaciones de la espectroscopía EPR en física del estado sólido son la identificación de radicales libres, iones de transición y de tierras raras, defectos en cristales iónicos y electrones de conducción en semiconductores. En otros campos como la biología o la medicina se emplea para medir sondas de espín, moléculas con electrones desapareados especialmente diseñadas para acoplarse a sitios específicos en una célula.

En lo referente a la computación cuántica con moléculas magnéticas, la interpretación de espectros EPR puede aportar información relevante acerca del núcleo magnético como las componentes del tensor \mathbf{g} o el valor de la constante de acoplo hiperfino debida al acoplo con los espines nucleares cercanos.

El principio físico de la espectroscopía EPR es el mismo que el de la espectroscopía RMN con la diferencia de que se excita el momento magnético de un electrón en cuenta del momento magnético nuclear. Debido a que la interacción con el campo magnético externo es mucho mayor para el momento magnético del electrón que para el nuclear, en espectroscopía RPE se emplean campos magnéticos externos más débiles y frecuencias mayores, generalmente en el rango de microondas.

Para entender el origen de una señal EPR estudiemos el sistema mas simple posible: el de un electrón libre, partícula con espín $S = \frac{1}{2}$ y posibles valores $m_s = \pm\frac{1}{2}$, en presencia de un campo magnético externo:

El momento magnético de un electrón libre viene dado por:

$$\vec{\mu}_s = -g_e\mu_B\vec{S} \quad (1)$$

Siendo $g_e = 2.0023$ el factor g del electrón libre y $\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24} J \cdot T^{-1}$ el magnetón de Bohr. El Hamiltoniano de dicho electrón en presencia de un campo magnético externo \vec{B} viene descrito por:

$$H = \vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -g_e\mu_B\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2)$$

Si el campo externo se aplica en la dirección \hat{z} , el momento magnético del electrón se alinea con el campo de forma antiparalela (si $m_s = -\frac{1}{2}$) o paralela (si $m_s = \frac{1}{2}$) teniendo cada alineación valores de energía diferentes debido al efecto Zeeman:

$$E = m_s g_e \mu_B B_0 \quad (3)$$

Excitando el sistema con radiación cuya energía sea igual a la diferencia de energía entre ambos niveles podemos conseguir que los electrones puedan moverse de un estado energético a otro, como se muestra en la figura 4.

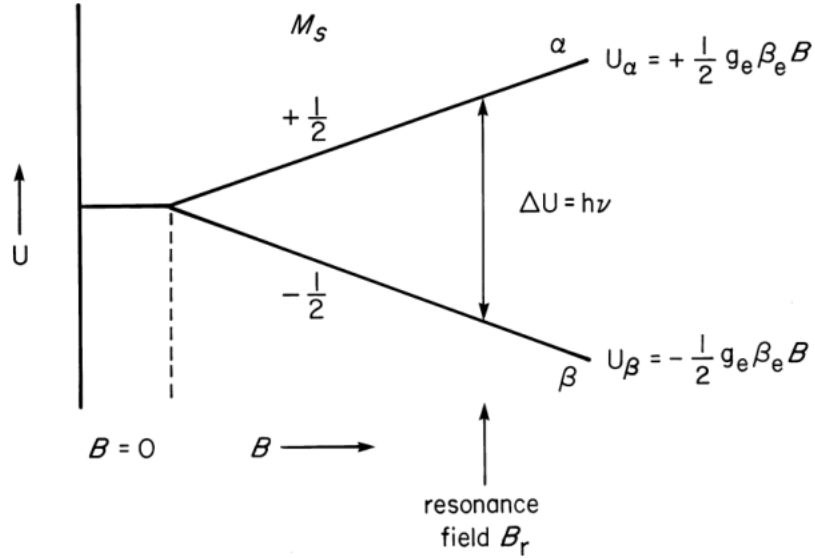


Figura 4: Esquema de niveles energéticos para un electrón libre en presencia de un campo magnético externo. Imagen tomada de [13]

La condición de resonancia, ecuación fundamental de la espectroscopía, vendrá dada por:

$$\Delta E = m_s g_e \mu_B B_0 = h \nu \quad (4)$$

En el equilibrio térmico, bajo la influencia de un campo magnético aplicado externo, la población de los estados está distribuida entre los dos niveles de acuerdo a la ley de Boltzmann:

$$f = \frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/KT} \quad (5)$$

Siendo n_1 y n_2 las poblaciones de los estados superior e inferior respectivamente.

Al cumplir la condición de resonancia mediante un campo de microondas externo se posibilita la transición de electrones del estado inferior al superior, lo cual resulta en una absorción neta de energía, siendo esta la señal medida en una espectroscopía EPR.

Para un campo magnético externo de 1 T los valores de f en equilibrio térmico son aproximadamente de 0,996 a 300 K, llegando a 0,32 para temperaturas de 1 K. Debido a esta diferencia en la población del nivel inferior, es preferible realizar experimentos que involucren técnicas EPR a muy bajas temperaturas.

3.2. EPR Continuo:

A pesar de que los principios físicos detrás de la resonancia electrónica paramagnética (EPR) y la resonancia magnética nuclear (NMR) son similares, el procedimiento experimental de ambas es diferente: en primer lugar, la fuente de energía que en RMN realiza barridos en la zona de radiofrecuencias, en EPR emite en el rango de microondas y a frecuencia constante y en segundo lugar, mientras que en NMR el campo magnético externo permanece constante, en EPR es necesario barrer el espectro variando el campo magnético externo.

Un esquema de los componentes que conforman un espectrómetro EPR se muestra en la figura 5:

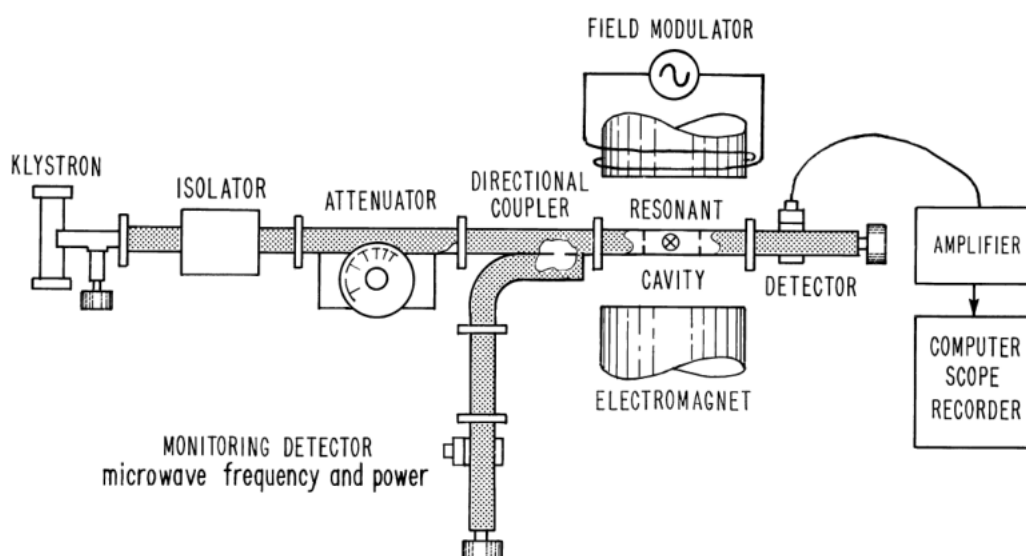


Figura 5: Esquema de un espectrómetro de EPR continuo [13]. Sus principales elementos son un generador de microondas o klystron, una cavidad resonante rodeada de un imán, en la cual se aloja la muestra, y un detector fase-sensible

Mediante la aplicación de un campo magnético variable en la cavidad, se realiza un barrido, y en el momento que la energía de transición entre estados energéticos coincide con la de los fotones generados por el klystron, dichos fotones son absorbidos siempre que la transición sea permitida. Con un detector pueden medirse estos procesos de absorción y con ello las transiciones permitidas entre estados energéticos de la muestra.

Sin embargo, la medida experimental de picos de absorción tal y como se ha descrito resulta prácticamente inviable en la mayoría de casos debido a la cantidad de ruido que acompaña a la señal. La solución a este problema se lleva a cabo mediante una modulación del campo magnético: un pequeño campo magnético oscilante adicional con una frecuencia típica de 100 KHz es aplicado junto al campo magnético externo, de forma que el campo magnético total coincide periódicamente con el campo resonante.

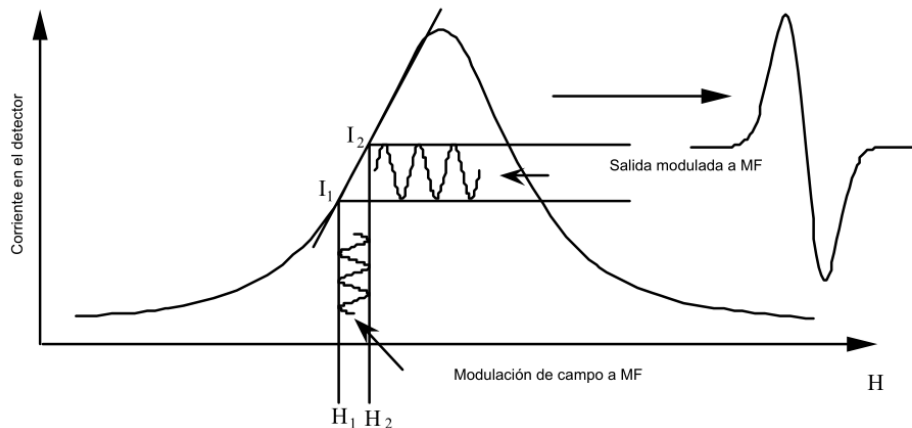


Figura 6: Efecto de la modulación de campo sobre la corriente recibida en el detector. [14]

Si la amplitud de la modulación de campo es pequeña en comparación con la anchura de línea, la amplitud de la señal detectada será aproximadamente proporcional a la pendiente de la curva de absorción 6, de manera que los máximos de absorción se registrarán como ceros, consiguiendo así mejorar la relación señal-ruido. Por este motivo, la representación más común de espectros obtenidos mediante EPR suele ser la primera derivada de la absorción.

3.3. EPR Pulsado:

En muchos espectros de EPR en continuo, no es posible visualizar con suficiente resolución pequeños acoplos (generalmente hiperfinos). La realización de espectroscopía mediante EPR pulsado permite estudiar con mayor precisión la dinámica de los espines, de manera que posibilita resolver estas interacciones con claridad, además de presentar otras aplicaciones para el campo de la computación cuántica como la medida de tiempos de coherencia (T_2) de un sistema de espines. [15]

Generalmente, las técnicas que emplean EPR pulsado se basan en la medida de la señal emitida por un espín tras ser excitado mediante uno o varios pulsos de microondas.

El fundamento físico detrás de una medida mediante EPR pulsado es algo más complejo: se basa en el fenómeno de los ecos de espín, detectado por primera vez por Erwin Hann en experimentos de RMN. [16] Se trata de un fenómeno cuántico por el cual el valor esperado del momento magnético a lo largo de una dirección de un sistema es parcialmente recuperado después de haberse perdido. Las rotaciones del momento magnético se realizan mediante excitación con pulsos electromagnéticos generalmente de radiofrecuencia.

Existen múltiples secuencias de pulsos posibles en la realización de un experimento de EPR pulsado, una de las mas comunes es la correspondiente a la mostrada en la figura 7. Para llevar a cabo esta secuencia se sintoniza el campo magnético del espectrómetro EPR a la posición de resonancia con la transición entre estados que se desea medir. La magnetización resultante de la muestra estará alineada con la dirección de aplicación del campo (\hat{z}). Mediante la aplicación de un pulso de radiofrecuencia en la dirección \hat{x} denominado pulso $\pi/2$, se consigue rotar la magnetización de forma que sea paralela al eje \hat{y} . Tras la acción del pulso, la magnetización comienza a realizar un movimiento de precesión alrededor del eje z recuperando su posición de equilibrio. En este movimiento cada espín individual precece con distinta frecuencia dando lugar a una traza de decaimiento (FID) que puede ser monitorizada. Pasado un tiempo τ se aplica un pulso, denominado pulso π que invierte la dirección de todos espines, de esta manera posicionando a aquellos con menor frecuencia de precesión por delante de aquellos con mayor frecuencia. Tras otro periodo de tiempo τ se observa un eco en la señal registrada, producido por el reencuentro de los espines con diferente velocidad.

Este método es el utilizado comunmente en medidas de tiempos de coherencia.

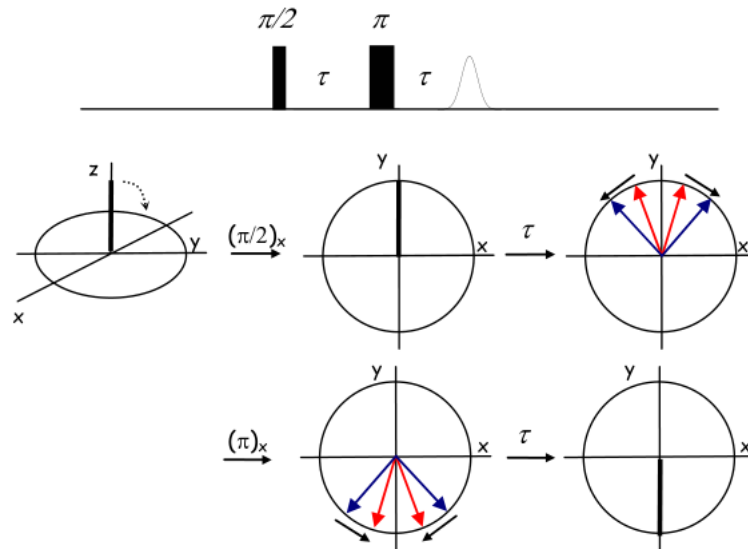


Figura 7: Esquema de una secuencia espin-eco de 2 pulsos. Se representa de forma vectorial el movimiento de la magnetización. [17]

4. Antecedentes

En la siguiente sección se ha llevado a cabo una recopilación de los distintos avances que se han venido realizando durante los últimos años en el campo de la computación cuántica con moléculas magnéticas, empezando por la realización física de qubits basados en espines electrónicos de moléculas y siguiendo con las diferentes propuestas existentes para la implementación de puertas lógicas cuánticas y mecanismos de control para operar con qubits moleculares.

4.1. Qubits moleculares

La idea de emplear moléculas magnéticas para la resolución de algoritmos cuánticos fue propuesta a principios de la década 2000 con la demostración teórica de la resolución del algoritmo de Grover mediante el uso de los imanes moleculares Fe_8 y Mn_{12} . [18] No obstante, el uso de estos imanes mononucleares (SMMs) para realizar computaciones resulta experimentalmente difícil debido a los tiempos rápidos de decoherencia que presentan, por lo que su candidatura como realización física de qubits perdió peso en los años siguientes.

Una alternativa surgiría pocos años después, consistente en una segunda generación de imanes basados en complejos mononucleares conteniendo un único ión magnético (SIMs), generalmente del grupo de los lantánidos. [19][20].

Dichos iones poseen anisotropía magnética bien diferenciada con una diferencia de energías entre niveles aproximadamente un orden superior a la de los SMMs por lo que resultan ser un mejor candidato como qubits. Sin embargo, la reducción de fenómenos de decoherencia ha sido y sigue siendo hoy en día un importante reto experimental.

Uno de las primeras medidas importantes respecto a tiempos de coherencia elevados en estas moléculas magnéticas fue realizada en 2007 empleando una molécula de $[Cr_7Ni]$ y logrando tiempos de coherencia de $3 \mu s$, siendo este tiempo varios ordenes de magnitud superior al tiempo de manipulación de los espines. [21] Posteriormente, se ha conseguido incrementar dicho tiempo mediante técnicas de ingeniería química hasta los $15 \mu s$. [22]

Las primeras observaciones de oscilaciones coherentes entre espines fueron medidas en 2008 empleando la molécula $[V_{15}^{IV}As_6O_{42}]^{6-}$. [23].

Otros logros experimentales relevantes que tuvieron lugar los años siguientes fueron la medida de tiempos de coherencia del orden de microsegundos a temperaturas más elevadas: en 2013 se consiguieron medir tiempos de coherencia de $1 \mu s$ en una molécula de $[Cu(Pc) : H_2(Pc)]$ a 80 K. [24] Años más tarde, empleando una estructura molecular similar se conseguiría elevar dicha temperatura hasta los 300 K mediante la molécula $[VO(Pc)]$, obteniendo un tiempo T_2 de $3 \mu s$. [25].

Otra de las medidas más exitosas de coherencia (T_2 del orden de ns) a altas temperaturas es la realizada en 2014 para la molécula $(PPh_4)[Cu(mnt)_2]$, en la que, para bajas temperaturas (1 K) se alcanzan tiempos de coherencia de $68 \mu s$ [26].

El mayor tiempo de coherencia registrado en moléculas magnéticas fue obtenido en 2015 empleando la molécula, $(Ph_4P)_2[V(C_8S_8)_3]$ obteniendo una cifra récord de 0,7 ms. [9]

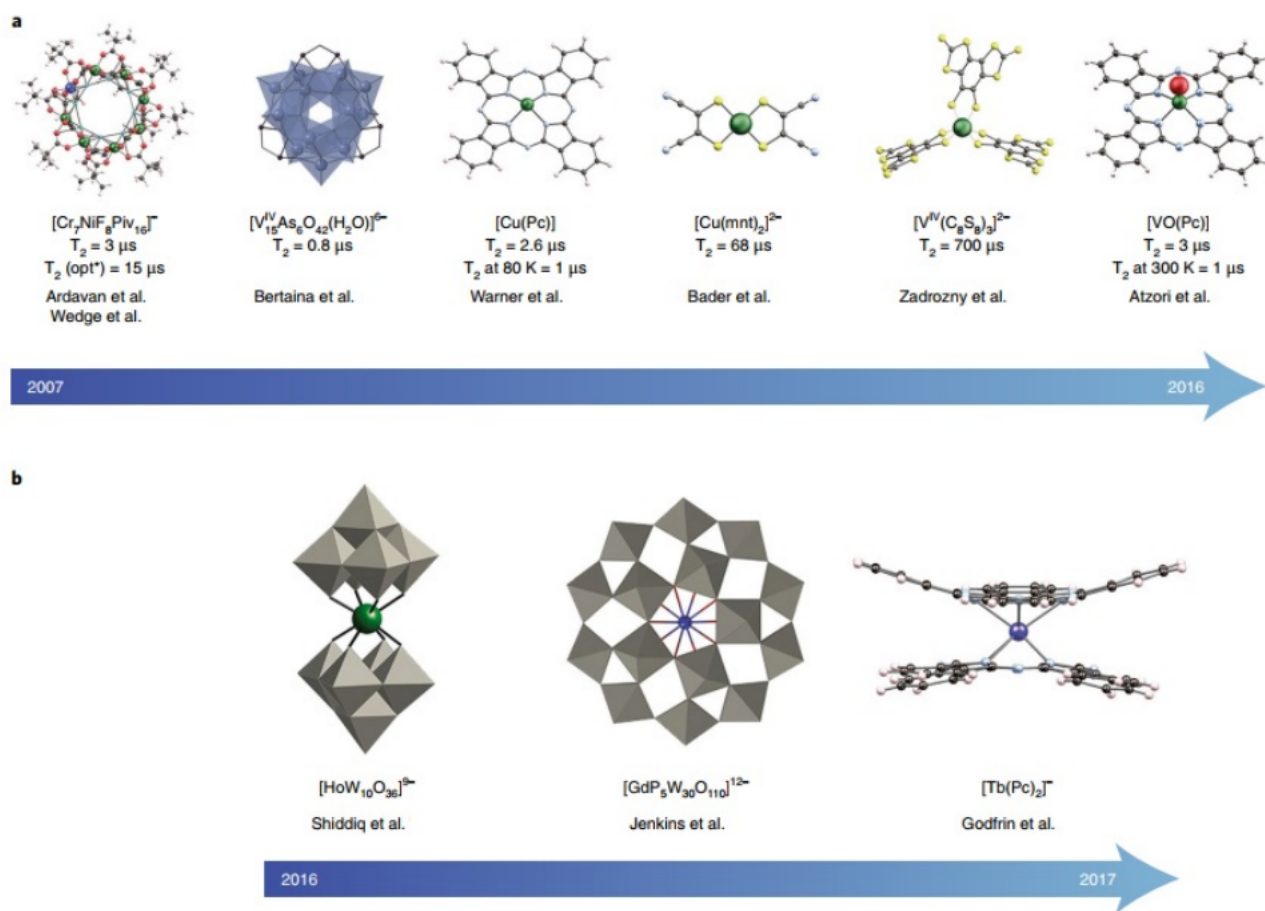


Figura 8: Evolución temporal de los diferentes logros conseguidos en formación de estructuras y tiempos de coherencia empleando moléculas magnéticas. Imagen adaptada de [10].

4.2. Construcción de puertas lógicas

La condición de definición de un qubit robusto con tiempos de coherencia elevados no es la única que debe cumplir un sistema molecular para ser capaz de realizar operaciones. Como se explica en la introducción al trabajo, es necesario también cumplir el requisito de universalidad, es decir, debe ser posible la construcción de puertas lógicas cuánticas.

El uso de iones lantánidos atrapados en estructuras moleculares es ideal para este objetivo, ya que es habitual que el estado electrónico de menor energía forme un doblete (o multiplete) con una diferencia de energía que puede ser sintonizada mediante un campo magnético externo.

La energía de estos estados que constiuyen los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ del qubit depende en gran medida del índice de coordinación del ión en la molécula que depende de la estructura de ésta, lo que permite amplias posibilidades de diseño para implementar qubits moleculares. Mediante pulsos resonantes de microondas se pueden forzar transiciones coherentes entre uno y otro estado conocidas como oscilaciones de Rabi, que son empleadas en la implementación de puertas cuánticas con un qubit.

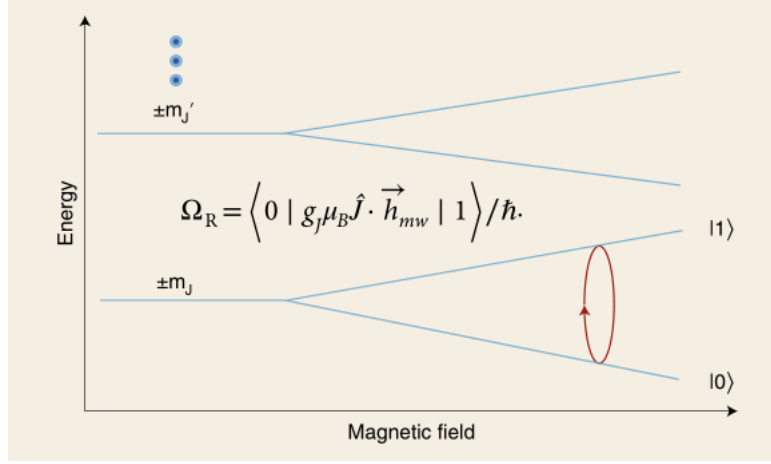


Figura 9: Oscilaciones de Rabi en un espín de un ión lantánido: El estado de mínima energía, según las reglas de Hund, es un multiplete con momento magnético $g_J \mu_B J_z$. Mediante un pulso resonante de microondas se generan transiciones dipolares magnéticas entre los dos estados a una frecuencia Ω_R , denominada frecuencia de Rabi.

Para la implementación de puertas lógicas con 2 o más qubits, es necesario que exista una interacción entre espines. Una de las propuestas más sencillas consiste en emplear moléculas que alberguen dos espines moleculares (dímeros) y poder controlar con intervalos muy precisos de tiempo la interacción de canje entre ellos dada por $J_{ex} S_1 \cdot S_2$

Dicha idea fue propuesta inicialmente mediante el uso de dímeros de $[V0^{2+}]$ y el control de la interacción mediante campos eléctricos. [27] Existen también estudios realizados con moléculas en las que la interacción entre espines es activada y desactivada mediante moléculas fotosensibles. [28] No obstante, estas implementaciones presentan la dificultad de conseguir activar y desactivar la interacción con suficiente velocidad y control de manera simultánea.

Una alternativa, es la implementación de puertas cuánticas mediante el uso de dímeros con metales de transición en estructuras moleculares que introducen una asimetría entre los dos qubits. [29] El dímero formado por iones $[CeEr]$ representa uno de los ejemplos de mayor éxito de esta tecnología debido a que ambos iones poseen el nivel fundamental de energía degenerado y pueden ser seleccionados individualmente. [30]

Otra propuesta que ha adquirido un gran apoyo en los últimos años como implementación de puertas lógicas cuánticas, es el uso de iones con spin $S = 7/2$, ya que permiten codificar varios qubits en una sola molécula, formando lo que comunmente es denominado qudit, debido al aumento en los posibles estados del espín. Ejemplos de esta implementación son complejos moleculares con iones de $Gd(III)$ como la molécula $[GdW_{30}]$ (figura 8 b), la cual se ha demostrado que puede funcionar como un sistema de 3 qubits [31].

Destaca también la realización, en 2017 de un qudit molecular basado en un ión de Tb $[TbPc_2]$, con 6 niveles de degeneración del estado fundamental, que ha permitido la resolución del algoritmo cuántico de Grover para la búsqueda en una secuencia no ordenada de datos de tamaño N en un tiempo \sqrt{N} . [32]

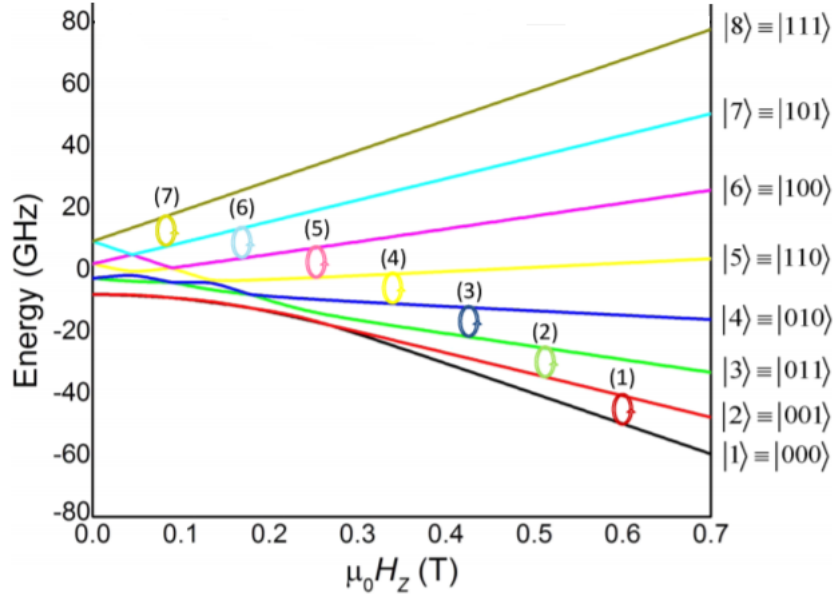


Figura 10: Esquema del desdoblamiento Zeeman frente al campo H_z aplicado para una molécula de $[GdW_{30}]$. Se muestran las transiciones entre niveles posibles. [31]

4.3. Mecanismos de control y comunicación entre qubits

Otra cuestión fundamental para la realización de un ordenador cuántico mediante el uso de qubits moleculares es la capacidad de poder operar con ellos. Para ello es necesario algún mecanismo de control, medida y de comunicación entre diversos qubits.

Una de las principales propuestas es el uso de técnicas espectroscópicas para la manipulación y lectura de qubits, pero presenta dificultades experimentales a la hora de lograr comunicación coherente entre varios qubits.

Una alternativa reciente, conocida como electrodinámica cuántica de circuitos (QED) es la de comunicar qubits moleculares entre si por medio del uso de fotones confinados en circuitos resonadores. [33] Esta técnica ha sido usada con éxito anteriormente en la comunicación de qubits formados por chips superconductores. En la aplicación a qubits moleculares, presenta la dificultad técnica de aumentar el acoplo entre electrones y fotones, ya que éste es menor que en circuitos superconductores.

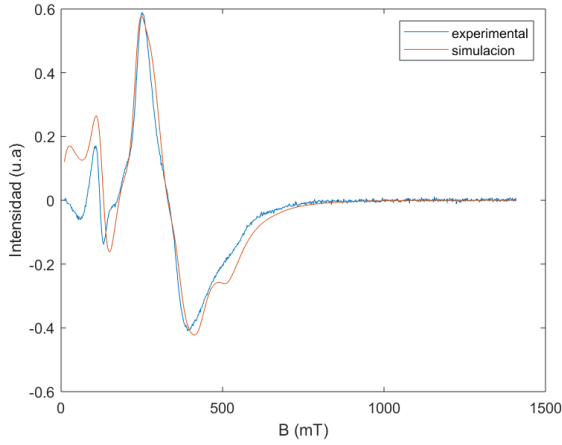
5. Análisis de espectros EPR

Las medidas de los espectros de muestras en polvo de las moléculas ($[LaGd]$, $[LuGd]$ y $[Gd_2]$) utilizados en el trabajo han sido realizadas empleando el equipo EPR del instituto de nanociencia y materiales de Aragón (INMA) por los doctores Pablo Alonso y Jesús Martínez.

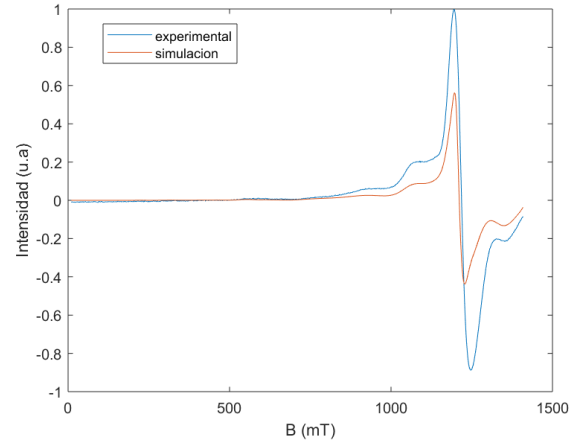
5.1. Análisis de espectros de EPR continuo

Los espectros medidos para las moléculas ($[LaGd]$ y $[LuGd]$) se muestran en la figura 11 junto con el ajuste realizado de los mismos. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 6 K empleando 2 bandas diferentes de frecuencia: banda X ($\omega/2\pi = 9,886\text{ GHz}$) y banda Q ($\omega/2\pi = 33,33\text{ GHz}$).

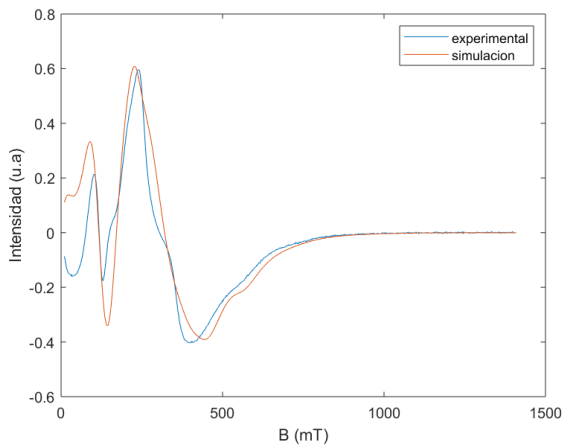
El ajuste de los espectros se ha realizado en *Matlab* empleando el software de simulación *EasySpin* con el objetivo de obtener los parámetros del Hamiltoniano de espín de cada molécula.



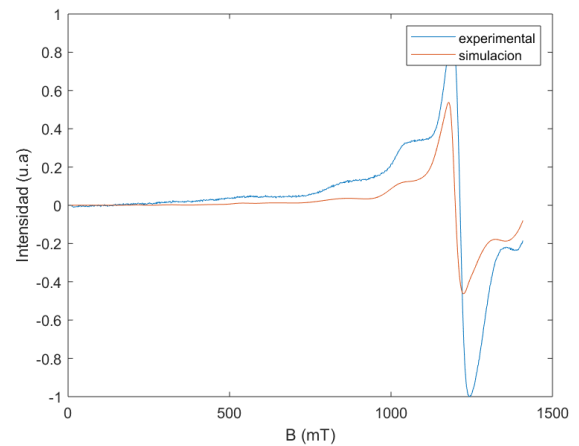
(a) Banda X (9,886 GHz)



(b) Banda Q (33,33 GHz)



(c) Banda X (9,886 GHz)



(d) Banda Q (33,33 GHz)

Figura 11: Espectros EPR de muestras de las moléculas $[LaGd]$ (a y b) y $[LuGd]$ (c y d)

Los parámetros del Hamiltoniano obtenidos mediante la simulación para el factor de Landé y los parámetros de anisotropía magnética a campo nulo, son respectivamente $g = 1,99$, $D = 2,4 \text{ GHz}$ y $|E| = 0,67 \text{ GHz}$ para el monómero $[LaGd]$ y $g = 1,99$, $D = 2,4 \text{ GHz}$ y $|E| = 0,67 \text{ GHz}$ para el monómero $[LuGd]$.

Empleando estos parámetros es posible realizar la simulación para el espectro del dímero de $[Gd_2]$ y determinar si espectro corresponde a la suma de los espectros de iones magnéticos de Gd en uno y otro lugar de coordinación de la molécula por separado o existe un acoplo \mathbf{J} entre ambos espines magnéticos.

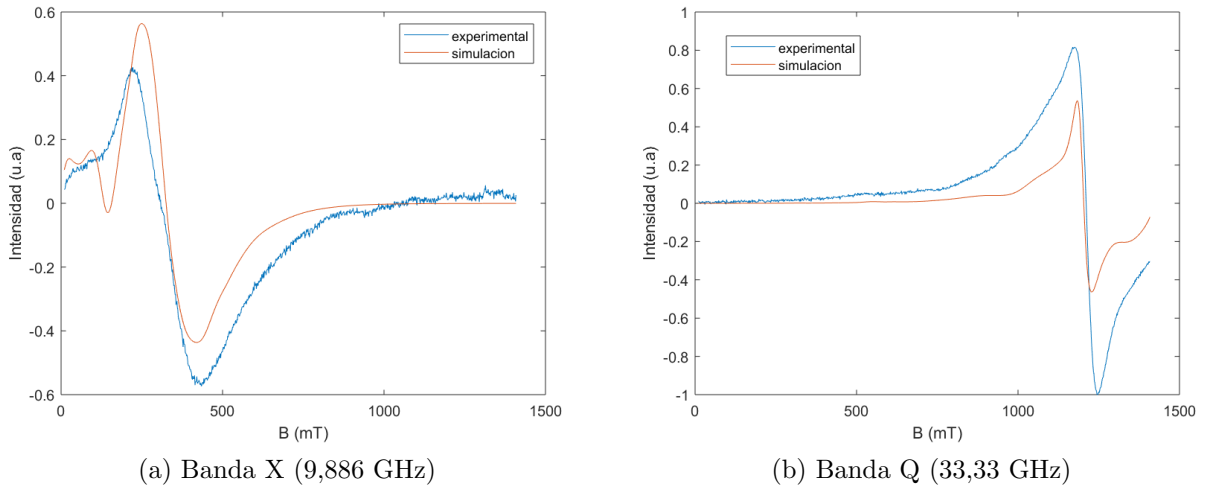
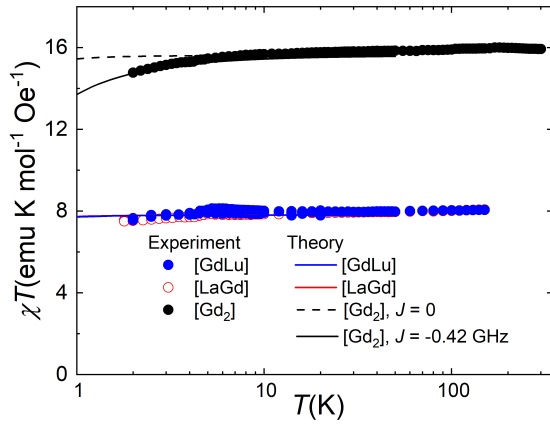


Figura 12: Espectros EPR del dímero $[Gd_2]$. Comparando con resultados experimentales acerca de la susceptibilidad magnética del $[Gd_2]$, se determina que existe un acoplo débil antiferromagnético $J = -0,42 \text{ GHz}$ entre los 2 espines.

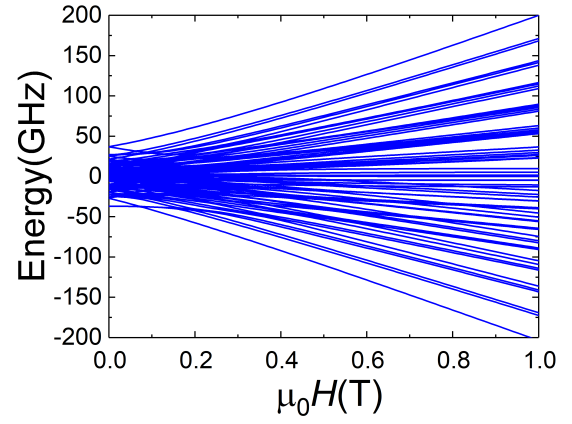
Sin embargo, debido al débil acoplo entre los espines con respecto a la anisotropía magnética de la molécula, la simulación del espectro EPR resulta insuficiente a la hora de determinar la existencia de un acoplo entre espines y su valor.

Para ello, se ha consultado los resultados de un reciente estudio sobre la posibilidad de utilizar el mismo dímero $[Gd_2]$ como un sistema de 6 qubits [11], en el que se realizan medidas de la susceptibilidad magnética de las tres moléculas de las que se tienen espectros medidos.

El análisis de estas medidas (figura 13 a), junto a la simulación de los espectros de EPR continuo llevan a la conclusión de la existencia de un acoplo a bajas temperaturas entre los espines del orden de $J = -0,42 \text{ GHz}$, de manera que interactúan entre ellos de manera antiferromagnética. En dicho estudio, se realiza una simulación del Hamiltoniano del sistema $[Gd_2]$ teniendo en cuenta el valor de dicha constante de acoplo, obteniendo el esquema de niveles energéticos de dicha molécula en un campo magnético. Resulta muy descriptivo observar como los 64 diferentes estados, que aparecen como resultado del entrelazamiento entre los dos espines, convergen a medida que se incrementa el campo magnético y la interacción Zeeman es dominante, a 15 agrupaciones diferenciadas correspondientes a las posibles proyecciones del momento angular total a lo largo del eje de aplicación del campo.



(a) Medida de la susceptibilidad magnética



(b) Esquema de niveles energéticos del dímero Gd_2

Figura 13: Estudio de un dímero asimétrico $[Gd]_2$ para formar un sistema manipulable de 6 qubits [11]

5.2. Análisis de espectros de EPR pulsado

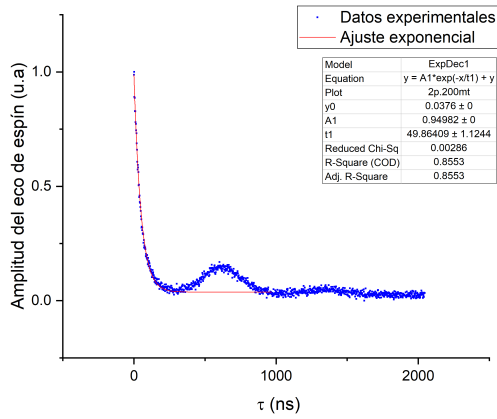
El estudio de la dinámica de los espines mediante experimentos de EPR pulsado puede aportar información muy útil acerca de los tiempo de coherencia de las moléculas candidatas a formar qubits. Las medidas de espectros pulsados han sido realizadas mediante disoluciones de las tres moléculas a estudiar basadas en deuterio para tratar de evitar acoplamiento hiperfino con los espines nucleares del disolvente. Se realizaron experimentos basados en secuencias de 2 pulsos para un amplio rango de valores de campo magnético (10 - 180 mT). De todos estos valores se escogen 2 para analizar (200 mT y 600 mT), que de acuerdo al esquema de niveles energéticos del $[Gd_2]$, corresponden respectivamente a una situación en la que el campo magnético es débil y la interacción dominante en el Hamiltoniano del sistema es la debida a los parámetros de anisotropía y una situación a mayor campo donde la interacción dominante es la interacción Zeeman.

La determinación de los tiempos de coherencia T_2 se ha llevado a cabo mediante un ajuste a una curva de decaimiento exponencial de la forma: $y(\tau) = y_0 + A_{2p}e^{-2\tau/T_2}$.

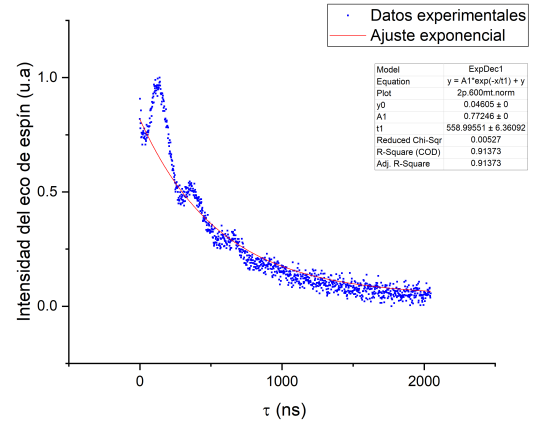
Los espectros medidos y sus respectivos ajustes se muestran en la figura 14.

Se puede observar como la curva de decaimiento presenta una modulación cuya frecuencia es mayor cuanto mayor es el campo magnético. El efecto de esta modulación para valores pequeños de campo desvirtúa en gran medida el ajuste exponencial, de manera que los tiempos de decoherencia obtenidos para un campo $B = 0,2$ T únicamente nos aportan un valor comparativo y no deben analizarse como tiempos reales de decoherencia.

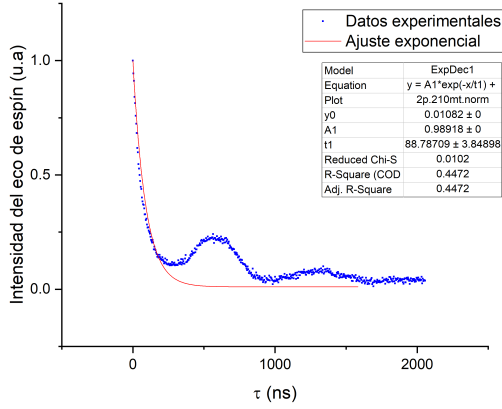
La frecuencia de la modulación observada en los espectros puede darnos una pista sobre posibles fuentes de decoherencia en el sistema. Se observa comparando con varios valores de campos distintos, que esta frecuencia es muy cercana a la frecuencia de Larmor del deuterón 2H . La interacción de los espines electrónicos de las moléculas estudiadas con el espín nuclear de cada deuterón es muy débil pero la suma de las contribuciones de todos los núcleos se cree que sí que es posible que pueda llegar a modular el espectro.



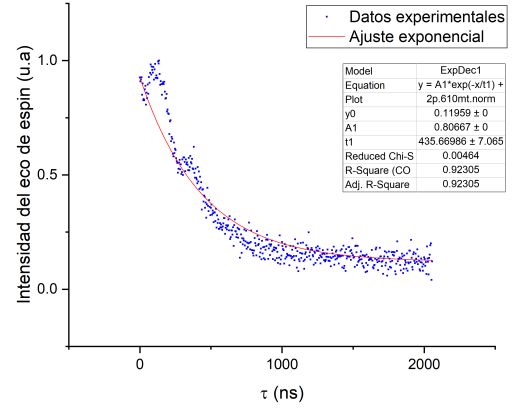
(a) $B = 0,2 T$, $T_2 = 0,10 \mu s$



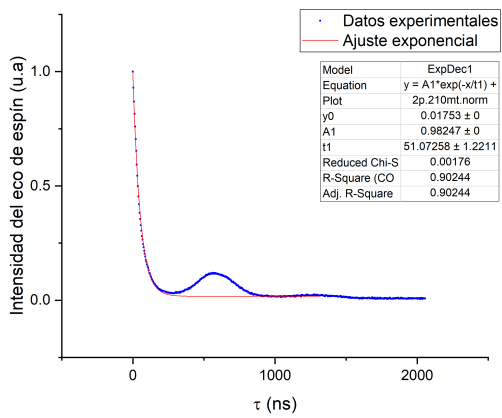
(b) $B = 0,6 T$, $T_2 = 1,12 \mu s$



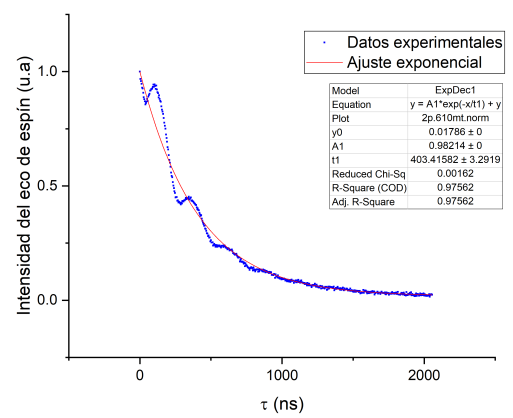
(c) $B = 0,21 T$, $T_2 = 0,18 \mu s$



(d) $B = 0,61 T$, $T_2 = 0,87 \mu s$



(e) $B = 0,21 T$, $T_2 = 0,10 \mu s$



(f) $B = 0,61 T$, $T_2 = 0,81 \mu s$

Figura 14: Espectros EPR pulsados medidos mediante una secuencia de 2 pulsos y determinación de T_2 para las moléculas $[LaGd]$ (a y b) y $[LuGd]$ (c y d) y $[Gd_2]$ (e y f).

6. Conclusiones

- La combinación de resultados publicados previamente respecto a medidas de susceptibilidad magnética de las moléculas $[LaGd]$, $[LuGd]$ y $[Gd_2]$ junto con las simulaciones de los espectros EPR en continuo llevadas a cabo muestran la existencia de una interacción antiferromagnética entre los espines de la molécula $[Gd_2]$ de valor $J = -0,42 \text{ Ghz}$. De esta manera, puede describirse el comportamiento del sistema mediante el siguiente hamiltoniano de espín:

$$H = H_1 + H_2 - J\vec{S}_1\vec{S}_2$$

Siendo H_1 y H_2 el Hamiltoniano de spin de cada ión de Gd_{III} .

- La aparición de una modulación en los espectros de EPR pulsado con frecuencia similar a la frecuencia de Larmor del deuterio, aporta indicios sobre una posible fuente de decoherencia para las tres moléculas, que en caso de demostrarse podría aportar información relevante para el diseño futuro de estructuras moleculares que aumentasen la coherencia para las tres moléculas estudiadas.
- A pesar de que los tiempos de coherencia medidos en el dímero $[Gd_2]$ son ligeramente inferiores que los medidos en las moléculas $[LaGd]$ y $[LuGd]$, dicha diferencia no es lo suficientemente relevante como para concluir que el entrelazamiento entre los espines del $[Gd_2]$ pueda ser considerada una fuente de decoherencia importante.
- Se observa, al comparar los espectros medidos a diferentes valores de campo magnético, que los fenómenos de decoherencia son mayores para pequeños valores de campo magnético, donde la interacción dominante en el Hamiltoniano del sistema es la interacción a campo nulo provocada por la anisotropía magnética de la molécula, que a valores elevados de campo, donde el término dominante es la interacción Zeeman. Se concluye de esta manera, que la complejidad de la función de ondas del estado del espín (la cual es más compleja cuando la anisotropía es el factor dominante), es uno de los principales motivos por los cuales las 3 moléculas estudiadas son más sensibles a fuentes de decoherencia externa y el entrelazamiento entre espines no juega un papel tan importante en esta sensibilidad. Este hecho puede ser considerado un resultado muy positivo en cuanto a la escalabilidad de futuros qubits basados en moléculas magnéticas.

Referencias

- [1] P. Benioff. “The Computer as a Physical System: A Microscopic Quantum Mechanical Hamiltonian Model of Computers as Represented by Turing Machines”. *Journal of Statistical Physics*, 22: 563. (1980)
- [2] R. P. Feynman. “Simulating physics with computers.” *International Journal of Theoretical Physics* 21: 467–488. (1982)
- [3] P. W. Shor. “Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer”. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 26. (1997)
- [4] T. D. Ladd et al. “Quantum computers.” *Nature*, vol. 464, no. 7285: 45-53. (2010)
- [5] D. P. DiVincenzo. “The physical implementation of quantum computation”. *Fortschritte der Physik* 48: 771-783. (2000)
- [6] S. Lloyd. “Quantum-Mechanical Computers”. *Scientific American* 273: 140-145. (1995)
- [7] I. Cirac y P. Zoller. “Quantum computations with cold trapped ions”. *Physical review letters* 74: 4091. (1995)
- [8] G. Aromí, A. Gaita-Ariño y F. Luis. “Computación cuántica con moléculas magnéticas”. *Revista de Física* 30-3: 21-24. (2016)
- [9] J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov, y D. E. Freedman. “Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit.” *ACS Central Science*, 488–492. (2016)
- [10] A Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill y E. Coronado “Molecular spins for quantum computation”. *Nature chemistry* 11.4: 301. (2019)
- [11] F.Luis, P.J.Alonso, O.Roubeau et al. A dissymmetric $[Gd_2]$ coordination molecular dimer hosting six addressable spin qubits. *Communication Chemistry* 3, 176 (2020)
- [12] E. Zavoisky. “Spin-magnetic resonance in paramagnetics”. *Fizicheskiĭ Zhurnal*. 9: 211–245. (1945)
- [13] J. A. Weil, J.R. Bolton. “Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications.” 2^a Ed., John Wiley & Sons (2007)
- [14] J.Vidal “Aspectos experimentales de la resonancia paramagnética electrónica” 5^o Escuela Nacional de resonancia paramagnética electrónica (2007)
- [15] T. Takui, L. Berliner y G. Hanson. Biological Magnetic Resonance Vol 31: “Electron spin Resonance (ESR) Based Quantum Computing” Springer (2016)
- [16] E. L. Hahn, “Spin echoes”. *Physical Review*, 80: 580-594 (1950)
- [17] V. Mugnaini “EPR pulsado: fundamentos” 5^o Escuela Nacional de resonancia paramagnética electrónica (2007).

- [18] M. N. Leuenberger y D.Loss. “Quantum computing in molecular magnets” *Nature* 410: 789–793. (2001)
- [19] M. A. Aldamen, J.M. Clemente, E. Coronado, C. Martí y A. Gaita-Ariño “Mononuclear lanthanide single-molecule magnets based on polyoxometalates.” *J. Am. Chem. Soc.* 130: 8874–8875 (2008)
- [20] S. G. McAdams, A. M. Ariciu, A. K. Kostopoulos, J. P. S. Walsh y F. Tuna “Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: design considerations and new advances in the context of quantum technologies.” *Coordination Chemistry Review* 346: 216–239 (2017).
- [21] A. Ardavan et al. “Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing?.” *Phys. Rev. Lett.* 98, 057201 (2007).
- [22] C. J. Wedge et al. “Chemical engineering of molecular qubits.” *Phys. Rev. Lett.* 108, 107204 (2012).
- [23] S. Bertaina et al. “Quantum oscillations in a molecular magnet”. *Nature* 453: 203–206 (2008)
- [24] M. Warner et al. “Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor.” *Nature* 503: 504–508 (2013).
- [25] M. Atzori et al. “Room-temperature quantum coherence and Rabi oscillations in vanadyl phthalocyanine: toward multifunctional molecular spin qubits.” *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2154–2157 (2016).
- [26] K.Bader et al. “Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit.” *Nature Communications* 5, 5304 (2014).
- [27] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado y D.Loss. “Spin qubits with electrically gated polyoxometalate molecules.” *Nat. Nanotechnol.* 2, 312–317 (2007).
- [28] J.Salinas et al. “Molecules designed to contain two weakly coupled spins with photoswitchable spacer.” *Chem. Eur. J.* 23: 13648–13659 (2017).
- [29] G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis y O. Roubeau. “Design of magnetic coordination complexes for quantum computing.” *Chem. Soc. Rev.* 41: 537–546 (2012).
- [30] D. Aguilà et al. “Heterodimetallic [LnLn] lanthanide complexes: toward a chemical design of two-qubit molecular spin quantum gates.” *J. Am. Chem. Soc.* 136: 14215–14222 (2014).
- [31] M. D. Jenkins et al. “Coherent manipulation of three-qubit states in a molecular single-ion magnet”. *Phys. Rev. B* 95, 064423 (2017).
- [32] C. Godfrin. et al. “Operating quantum states in single magnetic molecules: implementation of Grover’s quantum algorithm. *Phys. Rev. Lett.* 119, 187702 (2017).
- [33] M. Jenkins, T. Hümmer, M. J. Martínez-Pérez, J. J. García-Ripoll, D. Zueco y F.Luis. “Coupling single-molecule magnets to quantum circuits *New. J. Phys.* 15, 095007 (2013)